

AN 1981:176586 CAPLUS
 DN 94:176586
 ED Entered STN: 12 May 1984
 TI Aromatic **polyamide** fibers
 PA Teijin Ltd., Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 9 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 IC D01F006-60; D01F006-90
 CC 39-2 (Textiles)
 FAN. CNT 1

JP 56-312

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
✓ PI	JP 56000312	A2	19810106	JP 1979-75575	19790618
	JP 61031203	B4	19860718		
PRAI	JP 1979-75575		19790618		

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
JP 56000312	IC	D01F006-60IC D01F006-90
AB	<p>Spinning solns. contg. an arom. polyamide and a <u>crosslinking agent</u> are useful for manuf. of fibers with improved resistance to heat and</p> <p>solvents. <u>Thus</u>, a mixt. contg. 20 parts poly(m-phenyleneisophthalamide) [24938-60-1] and 1 part triglycidyl isocyanurate (I) [2451-62-9] in 280 parts N-methyl-2-pyrrolidinone was spun into a coagulating bath. The spun fibers were drawn 200% in boiling water and</p> <p>5% at 350.degree. to give fibers with good resistance to heat and solvents, whereas resistance to heat and solvents were poor for fibers spun from a similar compn. without I.</p>	
ST	<p>polyamide fiber solvent resistance; heat resistance</p> <p>polyamide fiber; triglycidyl isocyanurate crosslinking agent; arom</p> <p>polyamide fiber spinning</p>	
IT	<p>Crosslinking agents</p> <p>(triglycidyl isocyanurate, for arom. polyamide fibers, for improved resistance to heat and solvents)</p>	
IT	<p>Polyamide fibers, preparation</p> <p>RL: PREP (Preparation)</p> <p>(arom., crosslinked, with improved resistance to heat and solvents)</p>	
IT	<p>2451-62-9</p> <p>RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)</p> <p>(crosslinking agents, for arom. polyamide fibers, for improved resistance to heat and solvents)</p>	
IT	<p>24938-60-1 25035-33-0</p> <p>RL: USES (Uses)</p> <p>(fiber, crosslinked with triglycidyl isocyanurate, with improved resistance to heat and solvents)</p>	

PAT-NO: JP356000312A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 56000312 A
TITLE: AROMATIC POLYAMIDE FIBER
PUBN-DATE: January 6, 1981

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

SASAKI, HIDEHARU
NAKAMURA, TSUTOMU
NAKAGAWA, YASUO
SHIMADA, KEIZO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

TEIJIN LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP54075575

APPL-DATE: June 18, 1979

INT-CL (IPC): D01F006/60, D01F006/90

US-CL-CURRENT: 264/470, 264/485

ABSTRACT:

PURPOSE: Titled fiber that is produced by adding a crosslinking compound to an aromatic polyamide polymer and treating with heat, ultraviolet or electronic rays, thus having improved solvent resistance and high heat resistance.

CONSTITUTION: (A) An aromatic polyamide polymer preferably containing more than 75mol% of aromatic polyamide, e.g., m-phenyleneisophthalamide polymer is combined with (B) a crosslinking compound such as a

compound bearing 2 or more substituted or unsubstituted allyl groups in the molecule and their fiber is treated with heat, ultraviolet rays and/or electronic rays so that the resultant fiber is made insoluble in a salt-containing polar amide solvent. The crosslinking compound is preferably one of formula I (E is formula II, III) such as a triglycidylisocyanurate. The crosslinking treatment is effected by irradiating with heat at $110 \sim 310^{\circ}\text{C}$, with ultraviolet rays from a 2kW lamp for more than 30sec or with electronic rays of 0.5Mrad.

COPYRIGHT: (C)1981, JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56-312

⑬ Int. Cl.³
D 01 F 6/60
6/90

識別記号

庁内整理番号
6768-4L
6768-4L

⑭ 公開 昭和56年(1981)1月6日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 9 頁)

⑮ 芳香族ポリアミド繊維

⑯ 特 願 昭54-75575

⑰ 出 願 昭54(1979)6月18日

⑱ 発 明 者 佐々木英晴
岩国市尾津町1-28-3

⑲ 発 明 者 中村勤
山口県玖珂郡玖珂町99-1

⑳ 発 明 者 中川泰雄
岩国市尾津町1-28-4

㉑ 発 明 者 島田恵造
岩国市山手町3-1-40

㉒ 出 願 人 帝人株式会社
大阪市東区南本町1丁目11番地

㉓ 代 理 人 弁理士 前田純博

明 細 書

1. 発明の名称

芳香族ポリアミド繊維

2. 特許請求の範囲

(1) 芳香族ポリアミド系重合体に架橋性化合物を配合し、熱、紫外線または電子線のいずれかあるいはこれらの組合せ等の方法で処理してなる芳香族ポリアミド繊維。

(2) 芳香族ポリアミド系重合体が少くとも75モル%以上の芳香族ポリアミドからなり、処理後の芳香族ポリアミド繊維が実質的に耐溶剤性の向上した芳香族ポリアミド繊維である特許請求の範囲第(1)項記載の芳香族ポリアミド繊維。

(3) 処理後の繊維が含塩酸性アミド系溶剤に実質的に不溶である特許請求の範囲第(2)項記載の芳香族ポリアミド繊維。

(4) 処理後の繊維を濃硫酸に溶解した時に不溶部が残存することを特徴とする特許請求の範囲

第(2)項記載の芳香族ポリアミド繊維。

3. 発明の詳細な説明

本発明は改良された耐溶剤性と優れた耐熱性を有する芳香族ポリアミド繊維に関する。

芳香族ポリアミドは広い範囲の用途に適していることが知られている。脂肪族ポリアミドに比べて高い軟化点及び融点を有し、高温時の強度維持率、形態安定性、熱分解性などの耐熱性、耐炎性、難燃性に優れているばかりでなく、耐薬品性、電気特性、さらには強度、ヤング率などの機械的特性などの、極めて望ましい物理的及び化学的性質を持ち、耐熱、難燃、防炎繊維、高強度高ヤング率繊維、フィルム成形材料、紙状物などの用途に適している。そのため、芳香族ポリアミド繊維はモーター、トランスなどの電気絶縁材料としての用途やフィルターパック、加熱管の保護被覆などの工業的用途および防炎、難燃防護衣料などに広く使用されている。

しかしながら、芳香族ポリアミドの用いられる分野によっては、硫酸などに対する耐酸性が

強く要求され、既存の芳香族ポリアミド繊維では不十分である。

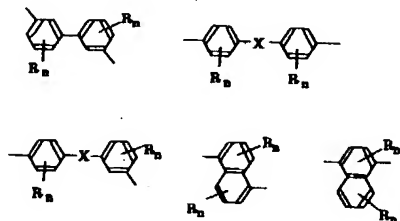
本発明者らは、前記の如き芳香族ポリアミド繊維の耐酸性、耐熱性の改良を目的に鋭意研究を進めた結果、特定の架橋性化合物を含有せしめ、架橋処理を施して

芳香族ポリアミド繊維を得ることにより、機械的物性も低下させることなく、耐薬品性が改良されるのみならず、耐熱性が著しく改良された芳香族ポリアミド繊維を見出すことができた。

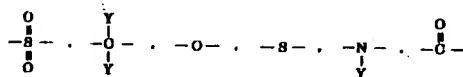
即ち、本発明は

- (1) 芳香族ポリアミド系重合体に架橋性化合物を配合し、熱、紫外線、電子線のいずれかまたはこれらの組合せ等の方法で処理してなる芳香族ポリアミド繊維。
- (2) 芳香族ポリアミド系重合体が少くとも75モル%以上の芳香族ポリアミドからなり、処理後の芳香族ポリアミド繊維が実質的に耐溶剤性の向上した芳香族ポリアミド繊維である特許請求の範囲第(1)項記載の芳香族ポリアミド繊維。

- 3 -



ことにおいてRは低級アルキル基、低級アルコキシ基、ハロゲン基あるいはニトロ基であり、 α は0および4を含む0~4の整数であり、Xは



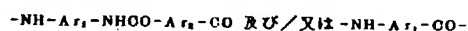
の内から選ばれた1個であつて、Yは水素あるいは低級アルキル基を示す。

芳香族ポリアミド系重合体は、それぞれ所定の芳香族ジカルボン酸ハライドと芳香族ジアミンとを用いて溶液重合法あるいは界面重合法によつて得る事ができる。

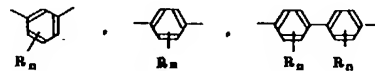
- 5 -

- (3) 処理後の繊維が含塩基性アミド系溶剤に実質的に不溶である特許請求の範囲第(2)項記載の芳香族ポリアミド繊維。
- (4) 処理後の繊維を濃硫酸に溶解した時に不溶部が残存することを特徴とする特許請求の範囲第(2)項記載の芳香族ポリアミド繊維。

本発明において使用する芳香族ポリアミド系重合体は、常温において例えば塩性アミド系溶剤に少くとも3重量%以上、好ましくは5重量%以上の溶解性を有し、安定な溶液を形成しフィルム形成能を有する重合体を意味し、次の一般式で示される単位から構成される主鎖が実質的に芳香族基からなるものをいう。



ここにAr₁、Ar₂は同一であつても異なつていてもよく、その代表的なものとして次の構造式を有する。



- 4 -

芳香族ポリアミド系重合体は溶液重合法で得られる重合溶液を中和した後、そのまま繊維成形用溶液として用いてもよいし、或いは例えば公知のオリゴマー重合法、界面重合法によつて得られた試重合体を一旦重合反応混合物から分離し、適当な溶媒に溶解して繊維成形用溶液としてもよい。いずれの繊維成形用溶液を採用するにしても本発明の繊維の成形溶液としては、芳香族ポリアミドが4~30、好ましくは5~25重量%濃度で塩性アミド系溶剤とよぶ配製の溶液を用いるのが好ましい。

テトラメチル尿素(TMU)、ヘキサメチルホスホルアミド(HMPA)、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAO)、N-メチルピロリドン-2(NMP)、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、N-メチルピロリドン-2、N,N-ジメチルエチレン尿素、N,N,N',N'-テトラメチルマロン酸アミド、N-メチルカプロラクタム、N-アセチルピロリジン、N,N-ジエチルアセトアミド、N-エチルピロ

- 6 -

リドン-2, N, N-ジメチルプロピオン酸アミド, N, N-ジメチルイソブチルアミド, N-メチルホルムアミド, N, N-ジメチルプロピレン尿素及びそれらの混合系溶媒。

これらの溶液中には、必要によりメンデレフ周期律表の第1族又は第2族の金属のハロゲン化物及び/又はハロゲン化水素を含んでいてもよい。

上記ハロゲン化物としては、塩化カルシウム、塩化リチウムが特に好ましく用いられる。

再溶解法によつて紡糸原液を製造する場合には芳香族ポリアミド系重合体は予め十分に細く粉砕されていることが好ましく、又、結晶化度の小さいものを用いることが好ましい。また、この場合、芳香族ポリアミド系重合体を前記塩性アミド系溶媒と例えば0℃以下、特に-10℃以下の低温で充分に混合し、然る後に例えば50～100℃の高温で混合、溶解して紡糸原液をつくるのが好ましい。

本発明の繊維の紡糸方法は通常知られている

- 7 -

円滑に行えないこともある。このような場合には水又は前記塩性アミド系溶媒を含む水溶液の中に塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化亜鉛、塩化ストロンチウム、塩化アルミニウム、塩化第二スズ、塩化ニッケル、臭化カルシウム、硝酸カルシウム、硝酸亜鉛及び硝酸アルミニウムよりなる群から選ばれた無機塩類の少なくとも1種を含有してなる凝固液を用いることが好適である。塩類の含有量は紡糸原液の組成その他にもよるが、一般には1ℓの水における無機塩類の量の合計(無機塩換算濃度)が少なくとも2モルとなるように含有させた場合、その効果が顕著である。

前記無機塩類を含むまたは含まない水性凝固液を第1浴として凝固させた後、常温から100℃の水浴を第2浴として用い、この第2浴で脱溶剤、凝固を更に促進すると共に、第1浴より繊維に随伴した塩類、有機溶媒が存在する場合にこれを洗浄除去することが好ましい。

- 9 -

乾式紡糸法または湿式紡糸法が用いられる。以下湿式紡糸法を用いる場合の概略を述べる。

紡糸原液を適当な開口部から凝固液中に押し出して該芳香族ポリアミド繊維をつくる。かかる凝固液として水又は塩性アミド系溶媒を含む水溶液を用いるのが有利である。かかる塩性アミド系溶媒としては、前記繊維成形用溶液をつくる場合に好適なものとしてあげたと同様の塩性アミド系溶媒のいずれでも用いることができ、特に紡糸原液の有機溶媒と同一の有機溶媒が好ましい。凝固液の温度は0℃～凝固液の沸点(大気圧下)の間の任意の温度でよく、また凝固液中の塩性アミド系溶媒の濃度は全体の50重量%以下、とくに30重量%以下が好ましい。

また、芳香族ポリアミド系重合体の種類によつては或いはまた紡糸原液中に前記の金属ハロゲン化物及び/又はハロゲン化水素が含まれる場合はその種類、含有量によつては、紡糸原液中への凝固液の逆拡散が過大になり、凝固した糸条の組織が脆弱となつて以後の熱延伸工程が

- 8 -

凝固・洗浄を経た繊維は乾燥前または乾燥後延伸されることが好ましい。延伸は室温から100℃の水または蒸気中で行うか、乾燥後延伸するか、さらには両方を逐次行つてもよい。

それぞれの延伸倍率及び熱延伸温度は芳香族ポリアミド系重合体の種類及び凝固・洗浄条件によつて異なり、さらには求める諸特性に応じて異なるが、一連の実験によつて容易に求めることが出来る。

芳香族ポリアミド系重合体の重合度の目安として固有粘度I.V.を用いて表示する。I.V.は濃硫酸にポリマーを溶解した溶液を30℃において粘度測定し、下記の式より求める。

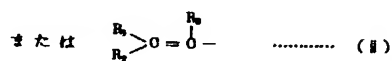
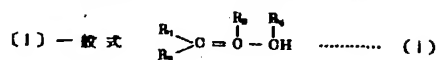
$$I.V. = \frac{\eta_{sp}}{C} \quad \begin{matrix} \eta = \text{ポリマー濃度} \\ C = \text{ポリマー/濃硫酸} \end{matrix}$$

本発明の芳香族ポリアミド繊維に用いられる芳香族ポリアミド系重合体のI.V.は1.0～8.0、好ましくは1.5～6.0である。

本発明の芳香族ポリアミド繊維において芳香族ポリアミド系重合体に配合して本発明の効果

- 10 -

を發揮しうる架橋性化合物群は次のようなものが代表的なものとしてあげられる。



で示される基を少くとも1個以上含有する化合物群。

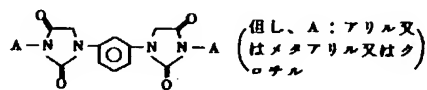
ここで R_1, R_2, R_3, R_4 は水素、アルキル基を示す。また、 $R_1 \sim R_4$ が有機基を形成する場合、それぞれ独立していてもよく、さらに互いに結合して環を形成してもよい。環を形成する場合、式中の二重結合は環の一部を構成していてもよいが、その際、環は芳香族環を形成することはない。

上記式のうちに好ましいのはアリル基または置換アリル基のうち少くとも1個を分子中に含有するものである。

ことにアリル基または置換アリル基を分子中に2個以上有する化合物は、後述の架

-11-

N, N'-ジアリルピロメリットイミド、N, N'-ジアリルベンゾフェノン-3, 4, 3', 4'-テトラカルボン酸ビスイミド、N, N'-ジアリルブタン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸ビスイミド、エチレンビス(N-アリルトリメリット酸イミド)アミド、



N, N'-ジアリルトリメリット酸アミドイミド、エチレンビス(2-プロピレンカルボキシアミド)、N, N, N', N'-テトラアリル-3-ヘキセン1, 6-ジカルボキシアミド、エチレンビス2-シクロヘキセンカルボキシアミド、エチレンビス3-シクロヘキセン1, 2-ジカルボキシイミド、N-アリル-2-シクロヘキセンカルボキシアミド、N, N, N', N'-テトラアリル3-シクロヘキセン1, 2-ジカ

-13-

骨処理をすることにより、強固な架橋構造が形成されるので一層好ましい。

かかる化合物としては下記化合物が例示される。

(1-1) アミド結合及び/又はイミド結合を有する化合物

例えば下記の如き化合物を例示するとができる。

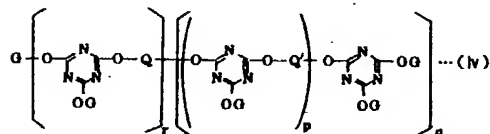
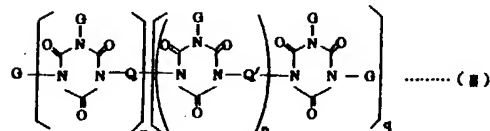
N, N'-ジアリル(又はジメタアリル又はジクロチル)アジボアミド、N, N'-ジアリルテレフタラミド、N, N'-ジアリルイソフタラミド、N, N'-ジアリルナフタレンカルボキシアミド、N, N', N'-トリアリルトリメシン酸アミド、N, N, N', N'-テトラアリルアジボアミド、N, N, N', N'-テトラアリルテレフタラミド、N, N-ジアリルベンズアミド、N, N, N', N', N''-ヘキサアリルトリメリット酸アミド、N, N, N', N', N'', N'''-オクタアリルピロメリット酸アミド、

-12-

ルボキシアミド

(1-2) シアヌル酸又はイソシアヌル酸の誘導体

下記式(III)又は(N)で示される化合物

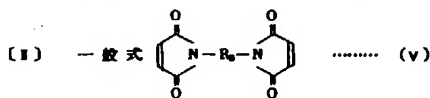


但し、(III)、(N)において複数個のGは同一でも異なつていてもよく、且つ少くとも2ヶは前記式(1)で示される基であつて、残りは前記式(1)及び/又は(II)で示される基もしくはQ中の1個の基である。

Qは2~4個の有機基であり、Q'は直

-14-

架結合又は2個以上の有機基であり、 r は0又は1、好ましくは、 p は0~10の整数、 q は1~3の整数である。

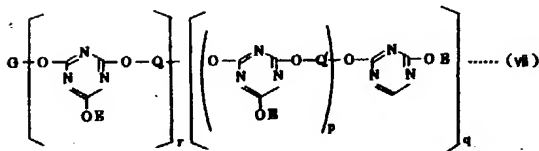


で示されるビスマレイミド化合物。

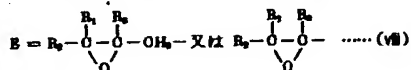
ここで R_6 は炭素原子数1~12個のアルキル基、アリアル基を示す。

式(v)のビスマレイミドの特定な例としては、N, N'-エチレンビスマレイミド、N, N'-m-フエニレンビスマレイミド、N, N'-p-フエニレンビスマレイミド、N, N'-4,4'-ジフエニルメタンビスマレイミド、N, N'-4,4'-ジフエニルエーテルビスマレイミド、N, N'-4,4'-ジフエニルスルホンビスマレイミド、N, N'-m-キシリレンビスマレイミド、N, N'-p-キシリレンビスマレイミドがあげられる。

-15-



但し、(vi)、(vi)中において複数個のBは同一でも異なつていても良く、且つ少なくとも2ヶは次式(vii)で示される基であつて、残りは(vii)式で示される基もしくはQ中の1個の基である。Qは2~4個の有機基であり、Q'は直鎖結合又は2個以上の有機基であり、 r は0又は1、好ましくは1、 p は0~10の整数、 q は1~3の整数である



R_7, R_8 は水素又は有機基を示す。

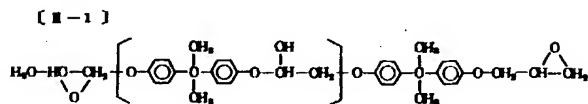
はさらに好ましく、例えばトリス(グリシジル)イソシアヌレート、ジ(グリシジル)

-17-

特開昭56-312(5)

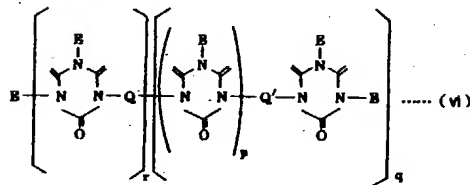
(II) 少なくとも1個以上のエポキシ基を有する化合物群、殊に分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物は、架橋処理により、より強固な架橋構造が形成されるので好ましい。

かかる化合物としては下記化合物が例示される。



($n=0\sim3$)で表わされるビスフェノールA源ポリエポキシ化合物。

(II-2) 下記式(vi)又は(vii)で示される化合物



-16-

メチルイソシアヌレート、ジ(グリシジル)エチルイソシアヌレート、エチレンビス(ジグリシジルイソシアヌレート)、オキシジエチレンビス(ジグリシジルイソシアヌレート)、ジグリシジアルキルイソシアヌレート、トリス(グリシジル)シアヌレート、ジ(グリシジル)メチルシアヌレート、ジ(グリシジル)エチルシアヌレート、エチレンビス(ジグリシジルシアヌレート)、テトラメチレン(ジグリシジルシアヌレート)、オキシジエチレンビス(ジグリシジルシアヌレート)、ジ(グリシジル)アリルシアヌレート等が例示される。

これらの化合物は、例えば Zn. Organ. Khim. 2 (10) 1742 (1965) 或いは J. Am. Chem. Soc. 73, 3003 (1951) 或いは Kunstoffe 55, 641 (1965) に示される方法により容易に合成することができる。

次に本発明において該芳香族ポリアミド系重合体に架橋性化合物を配合せしめる方法として

-18-

下記方法が列挙される。

- (1) 該化合物を重合体溶液中に予め配合せしめたものを繊維成形用紡糸原液として用い、繊維中に該化合物を配合させる方法。
 - (2) 該化合物を含まない重合体溶液から繊維を形成し、繊維製造工程の中間または最終工程において該化合物を、浸漬、噴霧、コート等の方法により含浸せしめて配合させる方法。
 - (3) (1)および(2)の方法を組合せて行う方法。
- があるが、該架橋性化合物が繊維製造工程中で凝固液または洗浄液に溶解し易い場合は(2)の方法が好ましい。

所定の架橋性化合物を配合した芳香族ポリアミド繊維は、熱、紫外線または電子線のいずれか又は必要に応じて適当な組み合わせによる処理を施すことによつて本発明の効果を発揮せしめることができる。

紫外線を照射処理した場合、特に照射量による限定はないが、好ましくは200光源により30秒以上の照射が好ましい。又、必要に応じてペ-

-19-

良い。かくして得られた繊維を熱、紫外線および電子線等の処理を施すことによつて、繊維の機械的性質の著しい低下を招くことなく、選択的に耐熱性を改善し、耐薬品性の耐薬品性を改善したのが本発明の大きな特徴とするところである。

該処理によつて得られた芳香族ポリアミド繊維は原芳香族ポリアミド系重合体と異なり、実質的にその溶剤に対する耐性が向上している事である。

例えば、 α -フェニレンイソフタルアミド系重合体はUSP-3287324号公報に開示されているように、N-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド等の極性有機溶剤に可溶のもの(α型- α -フェニレンイソフタルアミド重合体)と熱処理等によつて高度結晶化された前記溶剤に不溶のもの(β型- α -フェニレンイソフタルアミド重合体)からなっている事が知られている。さらに前記極性溶剤不溶性のβ型 α -フェニレンイソフタルア-

-21-

ミド重合体も、塩化リチウム、塩化カルシウム等の含塩極性アミド溶剤には可溶である事も明示されている。

しかるに本発明方法による前記架橋性化合物を配合した α -フェニレンイソフタルアミド系重合体繊維を熱、紫外線又は電子線等の適当な方法で処理した場合、β型 α -フェニレンイソフタルアミド重合体を完全に溶解する含塩極性溶剤に実質的に不溶であり、溶解性が異なつたものである事が認められた。更に該繊維は、炭酸塩に対しても不溶部を有することが認められ、このことは従来全く知られていなかった新規な芳香族ポリアミド繊維であることを示す。

本発明の芳香族ポリアミド繊維は耐熱性、耐薬品性などの耐薬品性が優れているので、耐熱性、耐薬品性の要求されるフィルターに用いることができる。

また、電気絶縁用紙状物中の補強用繊維としても用いられる。さらに防護織物として原着糸、染色糸としても用いられ耐熱性、難燃性、防火

-20-

性衣料、カーテンなどの室内装飾インテリア用途などにも改良された諸物性のゆえに用いられる。

以下、本発明の実施例を述べる。

比較例 1

ポリメタフェニレンイソフタルアミド (I.V. 180) 20 重量部を N-メチルピロリドン-2 80 重量部に溶解し紡糸原液を調製した。この紡糸原液を孔径 0.08mm、孔数 100 の紡糸口金より毎分 0.2cc の割合で塩化カルシウムを主体とする無機塩類水溶液中に押し出し膜固させ、次に室温の水、次に 70℃ の温水で洗浄した。

さらに沸水中で下記表の延伸倍率 (DR_1) に延伸し、120℃ で乾燥した後 350℃ の熱板上で下記表-1 の延伸倍率 (DR_2) に延伸し、巻を取った。得られた繊維の強度、伸度、耐熱性、耐 LiOAc-NMP 性は表-1 の通りであった。なお、得られた各繊維はパラフェニルフェノール共存

-23-

下 120℃ 90 分酸性染料で染色したところ、黄色に染色された。

ここで 300℃ の熱収縮率は空気中 300℃ の雰囲気中で 30 分間加熱処理した後の長さ L と処理前の長さ L_0 とから次の式によつて求めたものである。

$$S_{300} = \frac{L_0 - L}{L_0}$$

また耐酸性は、濃硫酸 200ml に繊維 20g をひたし、攪拌下表-1 に記載の温度で 1 時間溶解させた後、ろ過し、よく水洗し乾燥後の重量 W_0 との繊維重量 (W) とから次式で求められる硫酸に不溶な繊維の重量多で示した。

$$\text{耐酸性} = \text{硫酸不溶部 (重量多)}$$

$$= \frac{W}{W_0}$$

また、含塩酸性アミド系溶剤に対する不溶部測定は、塩化リチウム 4.5g 含有した N-メチルピロリドン-2 溶液 20ml に繊維 0.5g をひたし、攪拌下 75℃ で 3 時間溶解させた後、ろ過しよく水洗して乾燥後、硫酸測定時と同様にして実施

-24-

し耐 LiOAc-NMP 性 (%) として表中に示した。

表 - 1

$DR_1 \times DR_2$	強度 (g/4)	伸度 (%)	S_{300} (%)	耐酸性 (%)		耐 LiOAc-NMP 性 (%)
				25℃	60℃	
230×137	43	73	30	0	0	0
263×120	41	61	19	0	0	0
300×105	42	57	13	0	0	0

実施例 1

比較例 1 において紡糸原液中にトリグリシジルイソシアメレート 1 重量部を添加した以外は全く同様な条件で得られた繊維の強度、伸度、 S_{300} 、耐酸性を表-2 に示す。また、これら繊維は比較例 1 と同様に黄色に染色される。

比較例 1 に比較して S_{300} 、耐酸性が向上していることが判る。これはトリグリシジルイソシアメレートなる架橋剤を添加したことと、350℃ の熱延伸で架橋熱処理されたことの本発明の効果である。

-25-

表 - 2

$DR_1 \times DR_2$	強度 (g/4)	伸度 (%)	S_{300} (%)	耐酸性 (%)		耐 LiOAc-NMP 性 (%)
				25℃	60℃	
230×137	35	56	17	61	40	85
263×120	37	51	15	70	49	89
300×105	33	47	9	77	58	91

比較例 2

比較例 1 と全く同様にして繊維を得た後に、その繊維を 2 匹の高圧水銀灯から約 15cm の距離の位置で 5 分間紫外線照射した。照射後に得られた繊維の強度、伸度、 S_{300} 、耐酸性及び耐 LiOAc-NMP 性は比較例 1 の表-1 とほとんど同じであり、架橋剤を添加しないで光照射した場合、 S_{300} 、耐酸性、耐 LiOAc-NMP 性は向上しないことが判つた。

-26-

比較例 2 において紡糸原液中にトリアリルイソシアヌレート 1 重量部を添加して、紡糸原液を調製した以外は比較例 1 と全く同様にして繊維を得た。その強度、伸度、 B_{200} 、耐酸性を表 - 3 に示す。

さらにさきに得られた繊維を 2 匹の高压水銀灯から約 15 cm の距離の位置で 5 分間紫外線照射した。照射処理後得られた繊維の強度、伸度、 B_{200} 、耐酸性を表 - 4 に示す。表 - 4 の結果からトリアリルイソシアヌレートを架橋剤として配合した場合は 35℃ の熱処理では耐熱性を示す B_{200} と耐 LiOz-NMP 性は改善されるけれども、耐酸性の改善では不充分であり、紫外線照射することにより耐酸性が向上することが判る。またこれら得られた繊維は比較例 1 と同様に褐色に染色される。

- 27 -

表 - 3

DR ₁ × DR ₂	強度 (g/den)	伸度 (%)	B_{200} (%)	耐酸性 (%)		耐 LiOz-NMP 性 (%)
				25℃	60℃	
230 × 137	41	60	16	0	0	25
263 × 120	44	57	10	0	0	28
300 × 105	44	53	9	0	0	30

表 - 4

DR ₁ × DR ₂	強度 (g/den)	伸度 (%)	B_{200} (%)	耐酸性 (%)		耐 LiOz-NMP 性 (%)
				25℃	60℃	
230 × 137	41	56	15	59	36	80
263 × 120	42	55	9	62	41	82
300 × 105	42	49	8	65	55	83

実施例 3

比較例 1 において、紡糸原液を調製する際にトリアリルシアヌレート、トリグリシジルシアヌレート、ビスマレインイミドをそれぞれ 1 重量部添加した以外は、比較例 1 と全く同様にして繊維を得た。その結果を表 - 5 に示す。

- 28 -

さらにそれらの繊維を比較例 2 と全く同様にして光照射した結果を表 - 6 に示す。

表 - 5

添加した化合物	DR ₁ × DR ₂	強度 (g/den)	伸度 (%)	B_{200} (%)	耐酸性 (%)		耐 LiOz-NMP 性 (%)
					25℃	60℃	
トリアリルシアヌレート	230 × 137	42	63	15	0	0	30
トリグリシジルシアヌレート	230 × 137	40	61	13	64	45	90
メタフェニレンビスマレインイミド	230 × 137	43	65	17	0	0	65

表 - 6

添加した化合物	DR ₁ × DR ₂	強度 (g/den)	伸度 (%)	B_{200} (%)	耐酸性 (%)		耐 LiOz-NMP 性 (%)
					25℃	60℃	
トリアリルシアヌレート	230 × 137	41	60	10	51	20	87
トリグリシジルシアヌレート	230 × 137	40	56	12	75	52	93
メタフェニレンビスマレインイミド	230 × 137	42	62	11	66	41	89

- 29 -

比較例 3

比較例 1 において得られた架橋剤を配合しない繊維 (表 - 1 中 DR₁ × DR₂ = 230 × 137) にハイパートロン 30 EBOA-300A 型電子線照射装置で 5 Mrad の線量を照射した。そのように得られた繊維の強度、伸度、 B_{200} 、耐酸性、耐 LiOz-NMP 性はそれぞれ 41 g/den、66%、29%、0% (25℃)、5% (60℃)、30% であった。

実施例 4

実施例 2 において紫外線照射することの代りに表 - 3 の DR₁ × DR₂ = 230 × 137 の繊維を用いてハイパートロン 30 EBOA-300A 型電子線照射装置で 5 Mrad の線量を照射した。

そのようにして得られた繊維の強度、伸度、 B_{200} 、耐酸性、耐 LiOz-NMP 性はそれぞれ 29 g/den、49%、15%、67% (25℃)、38% (60℃)、89% であった。

この結果より比較例 3、実施例 2 の表 - 3 と比較して電子線照射は架橋剤を配合しない場合

- 30 -

でも耐熱性 (B_{200})、耐酸性と耐 LiOZ-NMP 性を少し向上させるが、架橋剤を配合した場合にはさらにその効果が大きいことが判る。

比較例 4

ポリメタフェエレンイソフタルアミド 215 重量部、N-メチルピロリドン-2 785 重量部及び表-7 に記載した $DR_1 \times DR_2$ の条件以外は比較例 1 と全く同一条件下で繊維を得た。

得られた繊維の強度、伸度、 B_{200} 、耐酸性、耐 LiOZ-NMP 性は表-7 の通りであつた。

表 - 7

$DR_1 \times DR_2$	強度 (g/den)	伸度 (%)	B_{200} (%)	耐酸性 (%)		耐 LiOZ-NMP 性 (%)
				25℃	60℃	
230×182	54	38	5	0	0	0
280×156	60	30	5	0	0	0

- 31 -

実施例 5

比較例 4 において紡糸原液を調製する際にトリグリシジルイソシアヌレート 0.65 重量部を加して紡糸原液とした以外は全く比較例 4 と同様にして繊維を得た。得られた繊維は表-8 の通りであつた。

表 - 8

$DR_1 \times DR_2$	強度 (%)	伸度 (%)	B_{200} (%)	耐酸性 (%)		耐 LiOZ-NMP 性 (%)
				25℃	60℃	
230×182	82	35	4	77	52	90
280×156	55	27	4	89	56	92

実施例 6

比較例 4 において用いたと同様の紡糸原液を用いて、沸水延伸後トリグリシジルイソシアヌレートの 70℃ の飽和水溶液に繊維を浸漬した。そして乾燥、熱延伸を行いガビンに巻取つた。他の条件は比較例 4 と全く同様であつた。その得られた繊維は表-9 の通りであつた。

- 32 -

表 - 9

$DR_1 \times DR_2$	強度 (g/den)	伸度 (%)	B_{200} (%)	耐酸性 (%)		耐 LiOZ-NMP 性 (%)
				25℃	60℃	
230×182	51	35	5	52	21	80
280×156	54	27	5	53	19	83

特許出願人 帝人株式会社

代理人 弁理士 前田 純



- 33 -